

Journal of Organometallic Chemistry, 165 (1979) 175—185
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**NOUVEAUX CYCLOGERMANES A ISOMERE GEOMETRIQUE
PREFERENTIEL: SYNTHESE DE DIMETHYL-1,2
GERMACYCLOPENTANES FONCTIONNELS ***

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES, JACQUES CAVEZZAN et MONIQUE JOLY

*Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077
Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 29 juin 1978)

Summary

1,2-Dimethylalcoxy(amino or thio)germacyclopentanes with a preferential geometric isomer are obtained by stereoselective alcoholysis, aminolysis or thiolysis of 1,2-dimethyl-1-bromogermacyclopentane. They give highly stereospecific reactions with Grignard reagents leading to various derivatives of 1,2-dimethylgermacyclopentane having a preferential isomer. Hydrogermylation of alkenes and alkynes with 1,2-dimethylgermacyclopentane are also stereospecific reactions. The configurations of the products are established by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Résumé

Les diméthyl-1,2 alcoxy(amino ou thio)-1 germacyclopentanes à isomère géométrique préférentiel ont été obtenus par alcoololyse, aminolyse ou thiololyse du diméthyl-1,2 germacyclopentane au terme de réactions stéréosélectives. Ils donnent avec les organomagnésiens des réactions de substitution hautement stéréospécifiques qui conduisent à des dérivés du diméthyl-1,2 germacyclopentane à isomère préférentiel. Les réactions d'hydrogermylation des alcènes et des alcynes par le diméthyl-1,2 germacyclopentane sont aussi stéréospécifiques. L'analyse configurationnelle des produits obtenus a été réalisée par RMN (^1H et ^{13}C).

La principale originalité dans la synthèse d'isomères géométriques hétérocycliques réside dans la possibilité de mettre en jeu des réactions stéréosélectives, comme nous l'avons déjà décrit avec les silacyclobutanes [2] et les silacyclopentanes

* Note préliminaire, voir réf. 1. Tirés-à-part non disponibles.

[3,4]. Les dérivés fonctionnels ainsi obtenus, présentant un isomère préférentiel, peuvent être utilisés à l'analyse de la stéréochimie des réactions au niveau de l'hétéroatome, ou bien, grâce à des synthèses stéréospécifiques, à la préparation d'autres dérivés fonctionnels. Une autre voie de synthèse consiste à séparer les isomères géométriques d'un composé donné, et à réaliser sur chacun d'eux (ou sur des mélanges enrichis) des réactions stéréospécifiques.

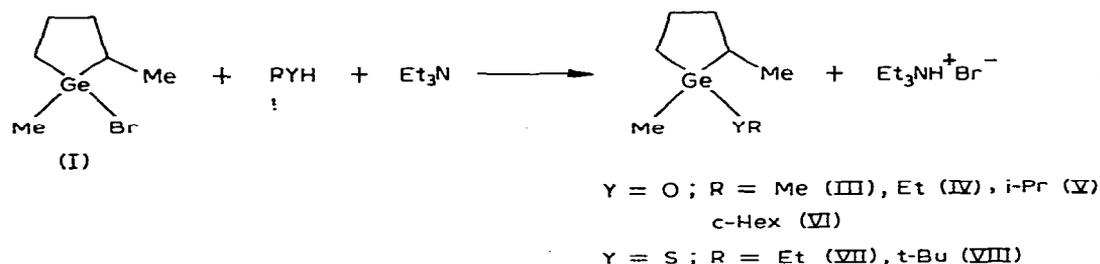
Des synthèses selon la première voie ont été décrites à partir des halogénosilacycloalcanes [2-4], et selon la deuxième à partir des hydrogénosilacycloalcanes [2,4,5].

Dans ce travail, nous étendons nos recherches à la série des diméthyl-1,2 germacyclopentanes.

Résultats expérimentaux

Dérivés à liaison Ge—O ou Ge—S

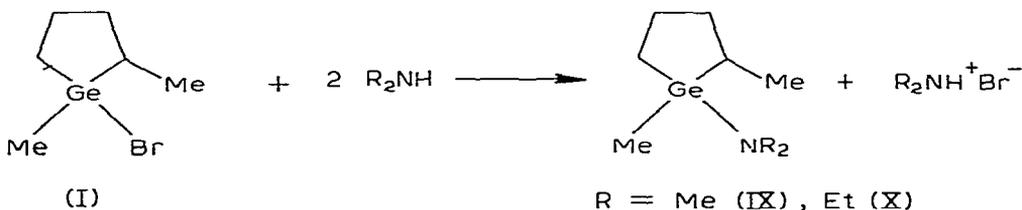
L'alcoolyse ou la thiolyse du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (I, *Z/E* 55/45) [8], conduit à des dérivés fonctionnels à liaison Ge—O ou Ge—S où l'isomère *E* prédomine dans le mélange d'isomères géométriques.



Une étude systématique de la réaction d'alcoolyse stéréosélective a été effectuée dans la série du diméthyl-1,2 silacyclopentane [4,6b]. Elle a montré que la sélectivité dépend essentiellement de l'encombrement stérique de l'alcool et assez peu de la nature de l'amine. Les rapports d'isomères III—VIII *Z/E* obtenus conviennent parfaitement à l'analyse stéréochimique des réactions au niveau des liaisons Ge—O et Ge—S, aussi avons-nous jugé peu utile d'aborder ici la même étude systématique.

Dérivés à liaison Ge—N

L'aminolyse des dérivés halogénés des diméthyl-1,2 silacycloalcanes [2,4] est une autre méthode de synthèse stéréosélective d'isomères géométriques silacyclaniques, qui peut être appliquée à la série germaniée. La réaction conduit aussi à l'isomère préférentiel *E*.



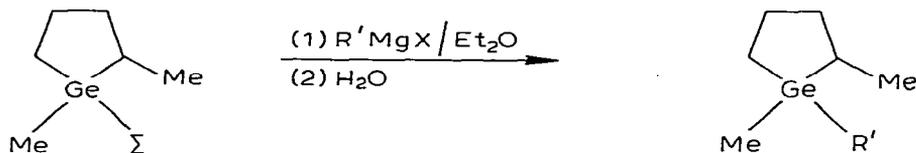
Les dérivés à liaison Ge—P présentant un isomère préférentiel ont été préparés par une autre voie [7].

Dérivés à liaison Ge—C

La synthèse de ces dérivés présente un intérêt dans le cas de liaisons Ge—C plus fragiles que la liaison Ge—C(cyclopentane), et donnant des réactions de coupure, telles que Ge—C(aryle) ou Ge—C(allyle).

Les dérivés isologues siliciés ont été préparés par des réactions stéréospécifiques sur des mélanges d'isomères préalablement enrichis [2b,d,4,6a]. Les dérivés halogénés ou alcoxylés du diméthyl-1,2 silacyclopentane réagissent sur les organomagnésiens, comme des silanes encombrés, en donnant souvent l'hydrogénosilane de réduction [4]. Divers dérivés substitués sont accessibles par l'action des organolithiens sur le diméthyl-1,2 silacyclopentane à isomère préférentiel [4,6a].

Par contre, les dérivés isologues du diméthyl-1,2 germacyclopentane donnent avec les organomagnésiens des réactions de substitution totales et hautement stéréospécifiques. Les dérivés azotés ou sulfurés sont substitués plus difficilement par ce procédé. La stéréochimie de la réaction dépend à la fois de la nature du groupement partant (OR, SR, NR₂) et de l'organomagnésien utilisé.

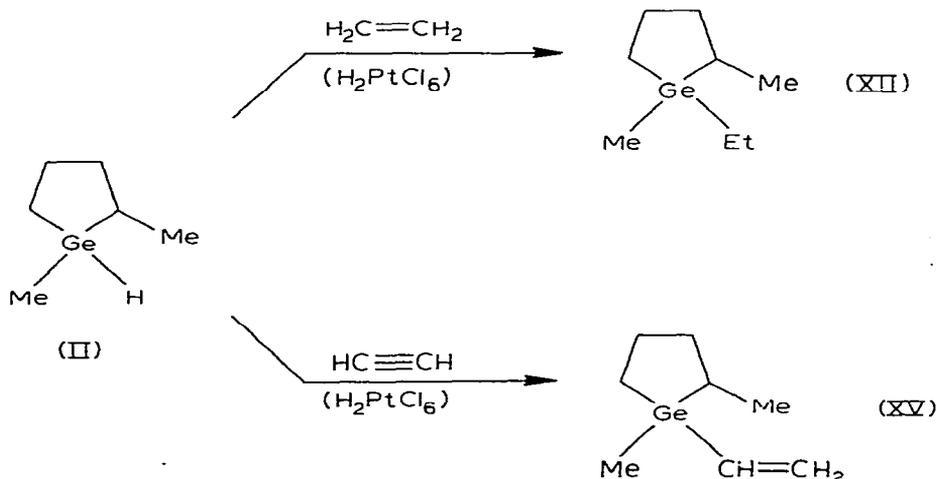


($\Sigma = \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2$)

$\text{R}' = \text{Ph (XI)}, \text{Et (XII)}, \text{n-Bu (XIII)}$

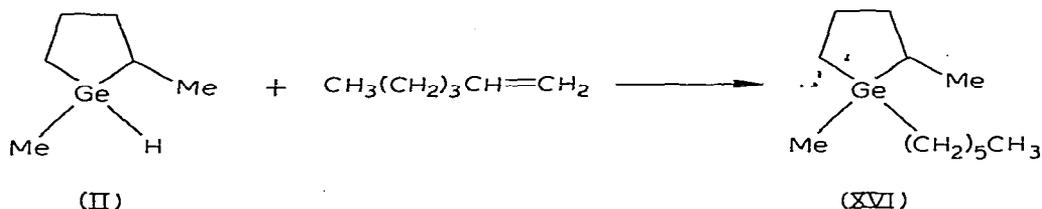
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \text{ (XIV)}$

Une autre méthode de synthèse stéréospécifique de dérivés à liaison Ge—C de ce type est possible par hydrogermylation des alcènes ou des alcynes à l'aide d'un mélange enrichi d'isomères du diméthyl-1,2 germacyclopentane (II). Par exemple, l'hydrogermylation catalytique de l'éthylène et de l'acétylène par le mélange II-Z/E 30/70 conduit aux dérivés XII et XV présentant un rapport d'isomères Z/E égal à 70/30.



Les mêmes réactions effectuées à partir d'un mélange II-*Z/E* 80/20 conduisent aux produits XII et XV ayant un rapport d'isomères égal à 20/80. Ces réactions font intervenir la rétention de la configuration du germanium.

L'hydrogermylation catalytique (H_2PtCl_6) et thermique (100°C) de l'hexène-1 a été effectuée à partir du mélange II-*Z/E* 30/70. Le produit de ces deux réactions présente le même rapport d'isomères XVI-*Z/E* 70/30:



La synthèse de l'isomère préférentiel *E* dans les dérivés à liaison Ge—O, Ge—S ou Ge—N étant sélective, la stéréochimie de l'action de l'organomagnésien sur ces liaisons déterminera le rapport d'isomères géométriques dans le produit à liaison Ge—C formé. Dans la méthode d'hydrogermylation, on choisira l'isomère préférentiel du composé II de départ selon le rapport *Z/E* souhaité dans le produit.

Analyse configurationnelle

Les isomères géométriques des diméthyl-1,2 germacyclopentanes sont nommés selon la méthode de Cahn, Ingold et Prelog [9]; par conséquent, les groupements Ge—Me et C—Me sont en *cis* dans l'isomère *Z* du diméthyl-1,2 germacyclopentane (II), mais en *trans* dans l'isomère *Z* des autres dérivés décrits ici. Le dosage *Z/E* est effectué par chromatographie en phase vapeur et (ou) par spectrométrie de RMN, comme dans les cyclosilanes isologues [2–6] (voir partie expérimentale).

L'analyse configurationnelle des dérivés III—XVI a été réalisée par RMN (^1H et ^{13}C) selon la méthode développée dans le mémoire précédent [8]. Toutes les données spectrales relatives à cette analyse sont rassemblées dans la partie expérimentale.

Les spectres de RMN (^{13}C) des dérivés oxygéné III, soufrés VII, VIII et aminé X, issus des réactions stéréosélectives, montrent que le signal GeMe le plus intense est à champ fort, et le moins intense à champ faible. Il en est de même pour les signaux ^1H de ce groupement. Le rapport d'isomères dans ces composés est donc favorable à celui qui présente les groupements méthyles Ge—Me et C—Me en position *cis*, c'est à dire à l'isomère *E*.

L'analyse, par cette technique, des signaux GeMe (^1H et ^{13}C) dans le diméthyl-1,2 allyl-1 germacyclopentane (XIV) issu de l'action du bromure d'allylmagnésium sur les dérivés oxygéné V, soufré VI et aminé VIII a permis d'établir sans ambiguïté les corrélations de configuration.

La résonance du ^{13}C , comme en série siliciée [4,5,8], conduit à un glissement chimique entre les deux signaux GeMe (*Z* et *E*) beaucoup plus important que la résonance du proton. Il paraît raisonnable d'envisager, au moins une fois dans chaque série homologue de dérivés du diméthyl-1,2 germacyclopentane, une attribution de configuration par RMN du ^{13}C .

Stéréochimie des réactions au niveau de l'atome de germanium (Tableau 1)

Comme nous l'avons rapporté récemment [4], la stéréosélectivité des réactions portant sur des mélanges d'isomères géométriques hétérocycliques peut avoir trois causes:

- l'épimérisation rapide du composé de départ dans le milieu réactionnel, suivie d'une substitution sélective;
- l'épimérisation du produit de la réaction (thermique, catalytique . . .);
- la stéréomutation de l'intermédiaire réactionnel.

Les réactions d'alcoolyse, de thiolyse et d'aminolyse du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (I) sont stéréosélectives, comme celles des diméthyl-1,2 chloro-1 silacycloalcanes [2a,c,3,4], suite à l'épimérisation du composé halogéné de départ dans le milieu réactionnel, suivie d'une réaction de substitution sélective au niveau de l'hétéroatome. Les agents d'épimérisation de I dans le milieu réactionnel sont nombreux: HBr, alcool (thiol ou amine), bromhydrate. Ils sont connus pour racémiser les halogénosilanes ou germanes [10—12]. La substitution sélective de l'atome de brome du composé I est provoquée par le groupement méthyle lié au carbone-2 du cycle, le nucléophile (alcool, thiol ou amine) attaquant le germanium par la face du cycle la moins encombrée. Les schémas réactionnels que nous avons proposés dans la série isologue siliciée [4] peuvent être transposés aux réactions stéréosélectives décrites ici*.

Les autres réactions du Tableau 1 sont hautement stéréospécifiques.

La stéréochimie de l'hydrogermylation du styrène, de l'heptène [13a] et du phénylacétylène [13b] a été étudiée par Corriu et Moreau à l'aide de germanes asymétriques. L'hydrogermylation de l'éthylène, de l'hexène-1 et de l'acétylène par le germane II, enrichi en isomère *Z* ou *E*, catalysée par l'acide chloroplatinique, donne la même stéréochimie, et fait intervenir la rétention de la configuration du germanium. Il en est de même lors de la réaction du germane II avec l'hexène-1 sous simple effet thermique, ce qui confirme la stabilité configurationnelle, que nous avons déjà soulignée [8], du radical diméthyl-1,2 germacyclopentyle, issu de la coupure homolytique de la liaison Ge—H.

La stéréochimie de l'action des organomagnésiens sur les germanes optiquement actifs a été étudiée par Carré et Corriu [14]. Seuls les halogénures d'allylmagnésium et de benzylmagnésium ont été confrontés à un chlorogermane [14a] ou à des alcoxygermanes [14b] optiquement actifs, de sorte que la plupart des résultats stéréochimiques décrits dans le Tableau 1 ci-contre sont nouveaux. Ils peuvent, semble-t-il, être interprétés comme ceux relatifs à l'action des réactifs de Grignard sur les organosilanes [15—17 et réf. cit.], à partir de considérations électroniques basées sur la nature du groupement partant et sur celle du nucléophile. La liaison Ge—O, comme la liaison Si—O [15,16], peut conduire à un processus qui retient ou qui inverse la configuration de l'hétéroatome selon le caractère "dur" ou "mou" de l'organomagnésien, alors que la liaison Ge—N, peu polaire et peu polarisable, donne exclusivement la rétention de configura-

* Note suggérée par le rapporteur. L'épimérisation du produit semble pouvoir être écartée, comme en série siliciée [2c,4], le rapport d'isomères alcoylés *Z/E* restant constant du début à la fin de la réaction. Cette hypothèse sera définitivement étayée par chauffage des isomères *Z* siliciés ou germaniés dont la synthèse est en cours. Quant à la stéréomutation au niveau de l'atome de germanium dans les intermédiaires réactionnels, on n'en connaît pas, à ce jour, d'exemple.

TABLEAU I

STEREOCHIMIE DES REACTIONS DE SUBSTITUTION AU NIVEAU DU GERMANIUM DANS LA SERIE DES DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANES

Composé de départ	Z/E	Réactif	Produit	Z/E	Stéréochimie prédominante
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	MeOH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)OMe	30/70	Stéréosélectif
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	EtOH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)OEt	40/60	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	i-PrOH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)OiPr	20/80	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	c-HexOH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)OeHex	30/70	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	EtSH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)SEt	32/68	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	t-BuSH, Et ₃ N ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)StBu	20/80	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	Me ₂ NH ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)NMe ₂	25/75	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	Et ₂ NH ^a	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)NEt ₂	20/80	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)O-i-Pr	20/80	PhMgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Ph	23/77	Rétention
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)O-i-Pr	20/80	EtMgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Et	22/78	Rétention
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)O-i-Pr	20/80	n-BuMgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)n-Bu	22/78	Rétention
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)O-i-Pr	20/80	CH ₂ =CHCH ₂ MgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)C ₃ H ₅	70/30	Inversion
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)SEt	32/68	CH ₂ =CHCH ₂ MgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)C ₃ H ₅	65/35	Inversion
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)NEt ₂	20/80	PhMgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Ph	25/75	Rétention
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)NEt ₂	20/80	EtMgBr ^b	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Et	25/75	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	30/70	C ₂ H ₄ ^c	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)C ₂ H ₅	30/70	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	80/20	C ₃ H ₄ ^c	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Et	70/30	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	30/70	C ₂ H ₂ ^c	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Et	20/80	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	80/20	C ₃ H ₂ ^c	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)CH=CH ₂	70/30	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	30/70	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂ ^c	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)CH=CH ₂	20/80	—
c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H	30/70	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂ ^d	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)nHex	70/30	—

^a Les réactions d'alkoolyse, de thiolysse et d'aminolysse sont réalisées dans le pentane à température ambiante. ^b Ces réactions sont effectuées au reflux de l'éther éthylique. ^c Solvant C₆H₆, catalyseur H₂PtCl₆. ^d H₂O dans le THF. ^e Sans solvant, 100°C, 20 h.

tion. Le groupement NR_2 des aminogermanes est donc à classer comme un mauvais nucléofuge dans les réactions $\text{S}_\text{N}-\text{Ge}$, ce qui est en accord avec les propriétés des aminogermanes, plus sensibles aux réactifs acides qu'aux réactifs basiques [18].

Nous n'avons pas observé de réaction de substitution sur le thiogermane VII avec le bromure d'éthylmagnésium au sein de l'éther. Toutefois, dans les mêmes conditions, le bromure d'allylmagnésium réagit avec inversion de la configuration du germanium, ce qui est conforme à la nature polarisable de la liaison $\text{Ge}-\text{S}$.

Conclusion

Les synthèses de dérivés fonctionnels du diméthyl-1,2 germacyclopentane, tout en faisant appel à des réactions connues de la chimie organogermanique, élargissent le domaine des nouveaux hétérocycles à isomère géométrique préférentiel, à partir desquels l'analyse stéréochimique de tous les types de réactions au niveau de l'hétéroatome paraît possible.

La réactivité des fonctions juxtacycliques, la stabilité du cycle germacyclopentanique, et l'analyse stéréochimique par RMN — qui permet de corréliser aisément les configurations d'isomères géométriques dans un large domaine de température — constituent les avantages majeurs des dérivés du diméthyl-1,2 germacyclopentane dans l'étude stéréochimique des réactions au niveau de l'hétéroatome. Nous nous proposons de les développer.

Partie expérimentale *

Méthode générale d'alcoolyse du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane

Le bromogermane I [8] est dilué 10 fois dans du pentane anhydre et agité mécaniquement dans un ballon surmonté d'un réfrigérant relié à un tube à chlorure de calcium, et d'une ampoule à brome. On additionne lentement une quantité équimoléculaire d'alcool et d'amine diluée 5 fois dans du pentane. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 12 h. Le précipité de bromhydrate d'amine est filtré, lavé au pentane et la solution distillée.

Lorsque la solution est portée longuement au reflux, comme en série siliciée [4], des réactions secondaires, probablement d'ouverture de cycle, apparaissent.

La réaction de thiolysse par EtSH est conduite de la même façon.

Diméthyl-1,2 méthoxy-1 germacyclopentane (III). Réactifs: 6 g (0.023 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (I), 0.9 g (0.025 mol) de méthanol et 2.5 g (0.025 mol) de triéthylamine. Poids de III obtenu: 3.8 g. Rdt. 82%. Eb. 78–82°C/50 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, C_6D_6): GeMe , δ 0.32 et 0.30 ppm (singulets d'int. rel. 30/70), OMe , δ 3.42 et 3.45 ppm (singulets d'int. rel. 70/30); (^{13}C , 15.08 MHz, CDCl_3): GeMe , δ -3.1 et -5.4 ppm (le signal le plus intense est à champ fort). CPV (Colonne B, 140°): 2 pics d'int. rel. i_1/i_2 30/70; t_1/t_2 0.950.

Diméthyl-1,2 éthoxy-1 germacyclopentane (IV). Réactifs: 3 g (0.012 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane, 0.7 g (0.013 mol) d'éthanol et 1.3 g (0.013 mol) de triéthylamine. Poids de IV obtenu: 2.2 g. Rdt. 85%. Eb.

* Généralités et appareillages, se reporter au mémoire antérieur [8].

87–91°C/60 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, C_6D_6): GeMe, δ 0.33 et 0.31 ppm (singulets d'int. rel. 40/60), OCH_2 , δ 3.61 et 3.63 ppm (quartets d'int. rel. 60/40), $\text{O}-\text{C}-\text{Me}$, δ 1.20 ppm (triplet). CPV (Colonne B, 140°C): 2 pics i_1/i_2 40/60; t_1/t_2 0.928.

Diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (V). Réactifs: 11.4 g (0.048 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane, 3.10 g (0.052 mol) d'isopropanol et 5.3 g (0.052 mol) de triéthylamine. Poids de V obtenu: 8.3 g. Rdt. 80%. Eb. 95–98°C/60 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, C_6D_6): GeMe, δ 0.34 et 0.32 ppm (singulets d'int. rel. 20/80), OCH , δ 3.84 ppm (septuplet de l'isomère *E*; celui de l'isomère *Z* est perceptible à champ faible), CMe_2 , δ 1.18 ppm (doublet). CPV (Colonne B, 140°C): 2 pics i_1/i_2 20/80; t_1/t_2 0.930.

Diméthyl-1,2 cyclohexoxy-1 germacyclopentane (VI). Réactifs: 3 g (0.012 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane, 1.3 g (0.013 mol) de cyclohexanol et 1.3 g (0.013 mol) de triéthylamine. Poids de VI obtenu: 2.6 g. Rdt. 80%. Eb. 128–132°C/15 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, C_6D_6): GeMe, δ 0.34 et 0.32 ppm (singulets d'int. rel. 30/70), OCH , δ 3.45 ppm (massif).

Diméthyl-1,2 éthylthio-2 germacyclopentane (VII). Réactifs: 3.8 g (0.016 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane, 6.2 g d'éthanethiol (0.1 mol) et 1.71 g (0.017 mol) de triéthylamine. Poids de VII obtenu: 3.05 g. Rdt. 85%. Eb. 120–123°C/40 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, C_6D_6): GeMe, δ 0.43 et 0.40 ppm (singulets d'int. rel. 32/68), SCH_2 , δ 2.45 et 2.47 ppm (quartets, le plus intense à champ fort), $\text{S}-\text{C}-\text{Me}$, δ 1.03 ppm (triplet); (^{13}C , 15.08 MHz, C_6D_6): GeMe, δ -0.8 et -3.6 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Diméthyl-1,2 t-butylthio-1 germacyclopentane (VIII). Réactifs: 5 g (0.0210 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane, 1.90 g (0.0210 mol) de t-butylthiol et 2.12 g (0.0210 mol) de triéthylamine. Poids de VIII obtenu: 4.4 g. Rdt. 85%. Eb. 105–110°C/15 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): GeMe, δ 0.65 et 0.55 ppm (singulets d'int. rel. 20/80), $\text{S}-\text{CMe}_3$, δ 1.40 ppm (singulet); (^{13}C , 15.08 MHz, C_6D_6): GeMe, δ +3.0 et -0.8 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Méthode générale d'aminolyse du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant au méthanol à -40°C pour la diméthylamine, et d'un réfrigérant à eau pour la diéthylamine, on introduit un grand excès d'amine diluée 10 fois dans l'hexane. La solution est agitée mécaniquement sous azote. Le diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane(I) dilué 5 fois dans l'hexane anhydre est additionné par l'ampoule à brome, sous atmosphère d'azote. On observe un abondant précipité blanc dès le début de l'addition. La solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 8 h, puis distillée, toujours sous atmosphère d'azote.

Diméthyl-1,2 diméthylamino-1 germacyclopentane (IX). Réactifs: 8.1 g (0.034 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane et 12.2 g (0.27 mol) de diméthylamine. Poids de IX obtenu: 4.9 g. Rdt. 71%. Eb. 65–68°C/15 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, CDCl_3) *: GeMe, δ 0.33 et 0.30 ppm (singulets

* Les spectres de RMN (^1H) des dérivés III-X ont été indifféremment réalisés dans CCl_4 , CDCl_3 , ou C_6D_6 , mais dans les solvants chlorés une décomposition lente, due à la rupture des liaisons Ge-O ou Ge-N, a été mise en évidence (signaux caractéristiques du diméthyl-1,2 chloro-1 germacyclopentane [8]).

d'int. rel. 25/75), NMe_2 , δ 2.62 et 2.55 ppm (singulets d'int. rel. 25/75).

Diméthyl-1,2 diéthylamino-1 germacyclopentane (X). Réactifs: 10.5 g (0.044 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane et 25.4 g (0.35 mol) de diéthylamine. Poids de X obtenu: 7.6 g. Rdt. 75%. Eb. 92–95°C/15 mmHg. RMN (^1H , 90 MHz, CDCl_3): GeMe, δ 0.33 et 0.29 ppm (singulets d'int. rel. 20/80), NCH_2 , δ 2.92 et 2.90 ppm (quartets, le plus intense est à champ fort), $\text{N}-\text{C}-\text{Me}$, δ 1.0 ppm (triplet); (^{13}C , 15.08 MHz, C_6D_6): GeMe, δ -2.8 et -5.7 ppm (le signal le plus intense est à champ fort).

Dérivés à liaison Ge—C

Diméthyl-1,2 phényl-1 germacyclopentane (XI). A 3 g (0.014 mol) de diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (V, *Z/E* 20/80) en solution étherée, on ajoute goutte à goutte 0.05 mol de bromure de phénylmagnésium dans l'éther ordinaire. Reflux 3 h. Après hydrolyse, extractions et séchage sur CaCl_2 , la phase organique est distillée. Poids de XI obtenu: 2.8 g. Rdt. 85%. Ce produit est identifié à celui déjà préparé [8]. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): GeMe, δ 0.49 et 0.42 ppm (singulets d'int. rel. 23/77).

A partir de 3.46 g (0.015 mol) de diméthyl-1,2 diéthylamino-1 germacyclopentane (X, *Z/E* 20/80) et de 0.05 mole de bromure de phénylmagnésium dans l'éther, on recueille, par la même technique, 2 g de dérivé XI. Rdt. 57%. Les signaux de résonance protonique GeMe à δ 0.49 et 0.42 ppm sont dans le rapport 25/75.

Diméthyl-1,2 éthyl-1 germacyclopentane (XII). On traite comme précédemment 3 g (0.014 mol) de diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (V, *Z/E* 20/80) par 0.1 mol de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther. Poids de XII obtenu: 2.21 g. Rdt. 85%. Eb. 62–65°C/85 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, C_6H_6): GeMe, δ 0.17 et 0.12 ppm (singulets d'int. rel. 22/78).

A partir de 3.46 g (0.015 mol) de diméthyl-1,2 diéthylamino-1 germacyclopentane (IX, *Z/E* 20/80) et de 0.1 mol de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther, on obtient 1.4 g de dérivé XII. Rdt. 50%. Les signaux de résonance protonique GeMe à δ 0.17 et 0.12 ppm sont dans le rapport 25/75.

Dans un ballon de 50 cm^3 à 2 tubulures muni d'une entrée d'éthylène et d'un réfrigérant ascendant relié à un tube à CaCl_2 , on introduit 2 cm^3 de benzène anhydre et 3 gouttes d'une solution H_2PtCl_6 0.01 M dans le THF. On fait tomber par le haut du réfrigérant, lentement, et en faisant buller l'éthylène, 300 mg de diméthyl-1,2 germacyclopentane (II, *Z/E* 30/70) en solution dans 1 cm^3 de benzène. La solution est agitée pendant 1 h à température ambiante puis analysée par CPV et RMN. Sur la colonne chromatographique A, les isomères XII *Z* et *E* ne sont pas différenciés. Le spectre de RMN (^1H , 60 MHz, C_6H_6) donne XII-*Z/E* 70/30: GeMe, δ 0.17 et 0.12 ppm (singulets d'int. rel. 70/30). Tout signal relatif au composé de départ II a disparu.

Par le même procédé, à partir de 300 mg de II (*Z/E* 80/20) on obtient le dérivé XII-*Z/E* 20/80.

Diméthyl-1,2 n-butyl-1 germacyclopentane (XIII). On traite comme ci-dessus 3 g (0.014 mole) de V (*Z/E* 20/80) par 0.1 mol de bromure de n-butylmagnésium en solution dans l'éther. Poids de XIII obtenu: 2.4 g. Rdt. 80%. Eb. 100–102°C/30 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): GeMe, δ 0.16 et 0.12 ppm (singulets d'int. rel. 22/78).

Diméthyl-1,2 allyl-1 germacyclopentane (XIV). L'action de 0.05 mol de bromure d'allylmagnésium dans l'éther sur 3 g de V (*Z/E* 20/80) donne 2.3 g de dérivé allylique XIV. Rdt. 85%. Eb. 95–98°C/60 mmHg. RMN (¹H, 90 MHz, CDCl₃): GeMe, δ 0.21 et 0.17 ppm (singulets d'int. rel. 70/30), CH₂—C=C, δ 1.68 ppm (doublet divisé), protons éthyléniques centrés à δ 4.75 (CH₂) et à δ 5.65 ppm (CH); (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): GeMe, δ —4.8 et —7.5 ppm (le signal le plus intense est à champ faible).

De la même manière, à partir de 1.2 g (0.0055 mol) de diméthyl-1,2 éthylthio-1 germacyclopentane (VII, *Z/E* 32/68), on obtient 0.85 g de XIV. Rdt. 78%. RMN (¹H, 90 MHz, CDCl₃): GeMe, les singulets à δ 0.21 et 0.17 ppm sont dans le rapport 65/35.

De même, 3 g (0.015 mole) de IX (*Z/E* 25/75) et 0.05 mole de bromure d'allylmagnésium fournissent 2.1 g de dérivé XIV. Rdt. 70%. RMN (¹H, 90 MHz, CDCl₃): GeMe, les singulets à δ 0.21 et 0.17 ppm sont dans le rapport 30/70; (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): GeMe, les signaux à δ —4.8 et 7.5 ppm ont un rapport d'intensités inverse par comparaison aux deux manipulations précédentes, le plus intense est à champ fort.

Diméthyl-1,2 vinyl-1 germacyclopentane (XV). Dans un ballon de 50 cm³ à 2 tubulures muni d'une entrée d'acétylène et d'un réfrigérant ascendant relié à un tube à CaCl₂, on introduit 2 cm³ de benzène anhydre et 3 gouttes d'une solution H₂PtCl₆ 0.01 M dans le THF. On sature le benzène d'acétylène et on fait tomber goutte à goutte 300 mg de diméthyl-1,2 germacyclopentane II (*Z/E* 30/70) en solution dans 1 cm³ de benzène. La solution est agitée 1 h à température ambiante, puis analysée par CPV et RMN. Le composé XV formé est identifié sur la colonne chromatographique A, mais les isomères géométriques ne sont pas différenciés. RMN (¹H, 60 MHz, C₆H₆): GeMe, δ 0.25 et 0.20 ppm (singulets d'int. rel. 70/30).

De la même manière, à partir de 300 mg de II (*Z/E* 80/20), on obtient le dérivé XV (*Z/E* 20/80).

Diméthyl-1,2 n-hexyl-1 germacyclopentane (XVI). Selon le même procédé, et en présence du catalyseur H₂PtCl₆ 0.01 M dans le THF, on traite 300 mg de II (*Z/E* 30/70) par 1 g d'hexène-1 en solution benzénique. La solution est analysée par RMN après une agitation de 1 h à température ambiante. RMN (¹H, 60 MHz, C₆H₆): GeMe, δ 0.17 et 0.12 ppm (singulets d'int. rel. 70/30).

Dans un petit tube scellé on place 300 mg de diméthyl-1,2 germacyclopentane II (*Z/E* 30/70) et 1 g d'hexène-1. Le tube est chauffé 20 h à 100°C puis analysé par CPV et RMN. Le résultat spectrométrique est identique à celui de la réaction précédente.

Bibliographie

- 1 J. Dubac, P. Mazerolles et J. Cavezzan, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3255.
- 2 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525; (b) id., *ibid.*, (1972) 3495; (c) id., *Tetrahedron*, 30 (1974) 749; (d) id., *ibid.*, 30 (1974) 759.
- 3 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593.
- 4 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F.K. Cartledge et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 203.
- 5 (a) B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2637 et 6819; (b) id., *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534.

- 6 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C18; (b) *id.*, *ibid.*, 128 (1977) C21.
- 7 J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan, J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, travaux en cours.
- 8 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et J. Cavezzan, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 163.
- 9 R.S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5 (1966) 385.
- 10 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 11 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 12 (a) F.H. Carré, R.J.P. Corriu et R.B. Thomassin, *Chem. Commun.*, (1968) 560; (b) F. Carré, R. Corriu et M. Léard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 13 (a) R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 55; (b) *id.*, *ibid.*, 40 (1972) 73.
- 14 (a) F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395; (b) *id.*, *ibid.*, 65 (1974) 343; (c) *id.*, *ibid.*, 74 (1974) 49.
- 15 R.J.P. Corriu et G.L. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 16 R. Corriu, C. Guérin et J. Massé, *Chem. Commun.*, (1975) 75.
- 17 C. Brelière, R.J.P. Corriu et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 107.
- 18 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, J. Wiley, London, 1971, p. 557.